

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

A. Yada et al.  
9/15/03  
Q77410  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月 1 0 日  
Date of Application:

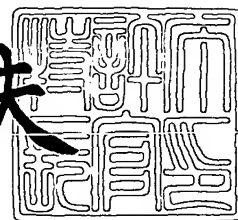
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 0 2 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 0 3 2 0 2 9 ]

出      願      人            住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 0 8 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155416

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/12

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 矢田 理子

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 谷村 博之

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100119471

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 榎本 雅之

    【電話番号】 06-6220-3405

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物およびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分 (A) および (B) を含有し、成分 (A) と (B) の合計量を 100 重量%として、成分 (A) の含有量が 10～99 重量%であり、成分 (B) の含有量が 90～1 重量%であるポリプロピレン系樹脂組成物。

(A) : メタロセン系触媒を用いて重合されてなり、下記要件 (a 1) および (a 2) を充足するプロピレン単独重合体

(a 1) 示差走査熱量計により、120～170℃の範囲に融解ピークが観測されること。

(a 2) 極限粘度  $[\eta]$  が 0.5～6 dl/g であること。

(B) : 下記要件 (b 1) ～ (b 3) を充足する非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体であって、該重合体中の炭素原子数が 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 20 モル%以上（ただし、該重合体中の全単量体単位含有量を 100 モル%とする。）である非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体

(b 1) 示差走査熱量計により、融解ピークが実質的に観測されないこと。

(b 2) 極限粘度  $[\eta]$  が 0.1～10 dl/g であること。

(b 3) 分子量分布が 4 以下であること。

【請求項 2】 成分 (A) のアイソタクチックペンタッド分率が 0.95 以上である請求項 1 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 3】 成分 (B) の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体中のプロピレンに基づく単量体単位の含有量が 30 モル%以上（ただし、該重合体中の全単量体単位含有量を 100 モル%とする。）である請求項 1 または 2 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いてなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物および該樹脂組成物を用いてなる成形体に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

結晶性ポリプロピレン樹脂は、安価であり、耐熱性に優れるため、家電用品、自動車部品、雑貨、フィルム、シートなど、種々の用途に用いられている。これらの中で、フィルム、シート、ブローボトルなどの包装・容器用品分野では、耐熱性に加え、透明性が要求されるため、従来、結晶性プロピレン単独重合体よりも結晶化度が低い結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体などが用いられてきたが、該共重合体は、結晶性プロピレン単独重合体に比べ融点が低くなるため、耐熱性において十分満足いくものではなかった。これに対し、昨今では、耐熱性および低結晶性を有するポリプロピレン系材料として、結晶性ポリプロピレン樹脂に非晶性ポリプロピレン樹脂を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開平9-309982号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の樹脂組成物からなる成形体を、長期ないし高温で保管した場合、成形体表面にブリード物が発生し、成形体表面がべたついたり、透明性が低下することがあり、耐ブリード性において十分満足のいくものではなかった。

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、透明性、耐熱性、耐ブリード性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物、および該樹脂組成物を用いてなる成形体を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の第一は、下記成分（A）および（B）を含有し、成分（A）

と (B) の合計量を 100 重量%として、成分 (A) の含有量が 10～99 重量%であり、成分 (B) の含有量が 90～1 重量%であるポリプロピレン系樹脂組成物に係るものである。

(A) : メタロセン系触媒を用いて重合されてなり、下記要件 (a 1) および (a 2) を充足するプロピレン単独重合体

(a 1) 示差走査熱量計により、120～170℃の範囲に融解ピークが観測されること。

(a 2) 極限粘度  $[\eta]$  が 0.5～6 dl/g であること。

(B) : 下記要件 (b 1)～(b 3) を充足する非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体であって、該重合体中の炭素原子数が 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンに基づく単量体単位の含有量が 20 モル%以上 (ただし、該重合体中の全単量体単位含有量を 100 モル%とする。) である非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体

(b 1) 示差走査熱量計により、融解ピークが実質的に観測されないこと。

(b 2) 極限粘度  $[\eta]$  が 0.1～10 dl/g であること。

(b 3) 分子量分布が 4 以下であること。

また、本発明の第二は、上記樹脂組成物を用いてなる成形体に係るものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の成分 (A) は、メタロセン系触媒を用いて重合されたプロピレン単独重合体である。該メタロセン系触媒としては公知の触媒が用いられ、たとえば特開昭 58-19309 号公報、特開昭 60-35005 号公報、特開昭 60-35006 号公報、特開昭 60-35007 号公報、特開昭 60-35008 号公報、特開昭 61-130314 号公報、特開平 3-163088 号公報、特開平 4-268307 号公報、特開平 9-12790 号公報、特開平 9-87313 号公報、特開平 10-508055 号公報、特開平 11-80233 号公報、特表平 10-508055 号公報などに記載のメタロセン系触媒を例示することができる。これらの中でも、好適なメタロセン触媒の例としては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも 1 個有し、 $C_1$  対称構造を有する周期表第 3 族

～第12族の遷移金属錯体が好ましく、特に特開平2002-299334号公報に記載されているメタロセン系触媒が好ましい。

#### 【0007】

成分(A)のプロピレン単独重合体の重合法としては、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれも用いることができる。

#### 【0008】

成分(A)のプロピレン単独重合体は、示差走査熱量計(DSC)により、120～170℃の範囲に融解ピークが観測される重合体であり、好ましくは、150～170℃の範囲に融解ピークが観測される重合体である(要件(a1))。該範囲に融解ピークが観測されない場合、耐熱性、耐ブリード性に劣ることがある。

#### 【0009】

成分(A)のプロピレン単独重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、0.5～6 dl/gであり、好ましくは0.7～5 dl/gである(要件(a2))。極限粘度 $[\eta]$ が小さ過ぎる、あるいは大きすぎると、透明性に劣ることがある。なお、極限粘度 $[\eta]$ は135℃のテトラリン中で測定される。

#### 【0010】

成分(A)のプロピレン単独重合体のアイソタクチックペンタッド分率は、耐ブリード性を高める観点から、好ましくは0.95～1であり、より好ましくは0.96～1である。なお、アイソタクチックペンタッド分率は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、A. Zambelliらの帰属(Macromolecules, 8, 687 (1975))に従い、 $[\text{mmmmのピーク強度}/\text{メチル領域の全ピーク強度}]$ の式から算出される値である。

#### 【0011】

成分(A)のプロピレン単独重合体の20℃キシレン可溶部量(CXS)は、耐ブリード性を高める観点から、プロピレン単独重合体を100重量%として、好ましくは0.9重量%以下であり、より好ましくは0.5重量%以下である。

#### 【0012】

成分(B)の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体は、炭素原子数が3～20の $\alpha$ -

オレフィンに基づく単量体単位の含有量が20モル%以上の重合体であり、該重合体の炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンに基づく単量体単位の含有量は、好ましくは、35モル%以上である。該含有量が少なすぎると、透明性、耐ブリード性に劣ることがある。ただし、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体中の全単量体単位含有量を100モル%とする。

#### 【0013】

成分(B)の炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等の直鎖状の $\alpha$ -オレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2, 2, 4-トリメチル-1-ペンテン等の分岐状の $\alpha$ -オレフィンなどが例示され、これらは2種類を組み合わせ使用することもできる。

#### 【0014】

成分(B)の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体は、 $\alpha$ -オレフィン以外の単量体に基づく単量体単位を含有していてもよく、該単量体としては、たとえば、エチレン、ポリエン化合物、環状オレフィン、ビニル芳香族化合物等があげられる。該単量体単位の含有量は、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体中の全単量体単位を100モル%として、70モル%以下であることが好ましい。

#### 【0015】

上記ポリエン化合物としては、共役ポリエン化合物、非共役ポリエン化合物などをあげることができる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物および脂環族共役ポリエン化合物などがあげられ、非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物、芳香族非共役ポリエン化合物等があげられる。これらは、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基などを有していてもよい。

#### 【0016】



上記環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,5-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5,5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5,5,6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5,6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3,5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプ

テン等があげられる。

#### 【0017】

上記ビニル芳香族化合物としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等があげられる。

#### 【0018】

成分(B)の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体としては、好ましくはプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとプロピレンとの共重合体、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとプロピレンとエチレンとの共重合体であり、より好ましくはプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体であり、さらに好ましくはプロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体であり、特に好ましくはプロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体であり、最も好ましくはプロピレン-1-ブテン共重合体である。上記重合体は、1種で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0019】

成分(B)の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体は、示差走査熱量計(DSC)により、融解ピークが実質的に観測されない重合体である(要件(b1))。該範囲に融解ピークが観測されると、透明性に劣ることがある。

#### 【0020】

成分(B)の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~10 dl/gであり、好ましくは0.3~7 dl/gである(要件(b2))。極限粘度 $[\eta]$ が小さ過ぎる、あるいは大きすぎると、透明性に劣ることがある。なお、極限粘度 $[\eta]$ は135℃のテトラリン中で測定される。

#### 【0021】

成分(B)の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体の分子量分布は、1~4であり、

好ましくは 1～3 である。分子量分布が大きすぎると耐ブリード性に劣ることがある。該分子量分布は、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) により、標準ポリスチレンを分子量標準物質として測定される。

#### 【0022】

成分 (B) の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体は、メタロセン系触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等で製造できる。該触媒としては、たとえば特開昭 58-19309 号公報、特開昭 60-35005 号公報、特開昭 60-35006 号公報、特開昭 60-35007 号公報、特開昭 60-35008 号公報、特開昭 61-130314 号公報、特開平 3-163088 号公報、特開平 4-268307 号公報、特開平 9-12790 号公報、特開平 9-87313 号公報、特開平 10-508055 号公報、特開平 11-80233 号公報、特表平 10-508055 号公報などに記載のメタロセン系触媒を例示することが出来る。また、メタロセン触媒を用いた製造方法の特に好ましい例として、欧州特許出願公開第 1211287 号明細書の方法を例示することができる。

#### 【0023】

成分 (B) の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体のプロピレン単量体単位含有量は、透明性、耐熱性をより高める観点から、好ましくは 30 モル% 以上であり、より好ましくは 50 モル% 以上であり、更に好ましくは 80 モル% 以上である。ただし、非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体中の全単量体単位含有量を 100 モル% とする。

#### 【0024】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、成分 (A) と成分 (B) を含有する樹脂組成物である。該樹脂組成物において、成分 (A) の含有量は 10～99 重量% であり、成分 (B) の含有量は 90～1 重量% であり、好ましくは、成分 (A) の含有量は 20～95 重量% であり、成分 (B) の含有量は 80～5 重量% である。成分 (A) の含有量が少なすぎる (成分 (B) の含有量が多すぎる) と、耐熱性、耐ブリード性に劣ることがあり、成分 (A) の含有量が多すぎる (成

分 (B) の含有量が少なすぎる) と、透明性に劣ることがある。ただし、成分 (A) と成分 (B) の合計量を 100 重量%とする。

#### 【0025】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、必要に応じて結晶核剤、透明化剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、オゾン劣化防止剤、耐候性安定剤、発泡剤、防曇剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難燃助剤、無機充填剤、老化防止剤や光安定剤等の各種安定剤；帯電防止剤、スリッパ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、抗菌剤、石油樹脂、発泡剤、発泡助剤、高周波加工助剤、有機顔料、無機顔料等の各種添加剤を加えることができる。各成分を前記した配合割合に調製し、その後各種の公知の方法、たとえばヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー等で混合する方法；あるいは混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して成形用樹脂組成物を製造することができる。

#### 【0026】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、公知の成形技術により、フィルム、シート、容器等、さまざまな形状の成形品に成形されて使用される。該成形技術としては、例えば、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、Tダイフィルム成形、延伸フィルム成形、インフレーションフィルム成形、シート成形、バンク成形、カレンダー成形、圧空成形、真空成形、パイプ成形、異型押出成形、中空成形、射出中空成形、射出延伸中空成形、ラミネート成形等が挙げられる。

#### 【0027】

本発明の樹脂組成物を用いてなる成形体は、自動車部品、自転車部品、電気・電子機器部品、電線、建築材料、農・水産・園芸用品、化学産業用品、土木資材、産業・工業資材、家具、文房具、日用・雑貨用品、衣服、容器・包装用品、玩具、レジャー用品、医療用品等に用いることができる。自動車部品としては、ホース、チューブ、ガasket、パッキング、ウェザーストリップ、各種シールスポンジ、ウォッシャー液ドレンチューブ、燃料タンク用クッション材等があげられる。電気・電子機器部品としては、たとえば、家電部材、冷蔵庫用品、照明器

具、電気用各種カバー等があげられる。電線としては、プラスチックケーブル、絶縁電線、電線保護材等があげられる。建築材料としては、たとえば、リブ、巾木、パネル、ターポリン等の壁・天井材用途；波板、樋、屋根下地材等の屋根材用途；敷居材、タイル等の床部材用途、目地、目地棒、防水シート等の防水用途；ダクト、ケーブルダクト、プレハブ部材、浄化槽等の設備・装置部品用途；建築用エッジ、建築用ガasket、カーペット抑え、アングル、ルーバー等の構造・造作材用途；ジョイナー、養生シート等の工業資材用途があげられる。農・水産・園芸用品としては、たとえば、農業用ハウス用途等があげられる。産業・工業用資材としては、たとえば、機械カバー、機械部品、パッキング、ガasket、フランジ、レザー帆布、ボルト、ナット、バルブ、金属保護用フィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂組成物を補強材として複合使用した凹凸付ホース等があげられる。家具としては、たとえば、キャビネット、スツール、ソファ、マット、カーテン、テーブルクロス等があげられる。文房具としては、カードケース、筆記具ケース、アクセサリ、キーケース、キャッシュカードケース、ステッカー、ラベル、ブックカバー、ノートカバー、バインダー、手帳、表紙、ファイル、カード、定期類、下敷き、ホルダー、マガジントレー、アルバム、テンプレート、筆記具軸等があげられる。日用・雑貨用品としては、たとえば、風呂蓋、すのこ、バケツ、洋服カバー、布団ケース、洋傘、傘カバー、すだれ、裁縫用具、棚板、棚受け、額縁、エプロン、トレイ、テープ、紐、ベルト類、鞆、等があげられる。衣服としては、レインコート、合羽、雨具シート、子供レザーコート、靴、シューズカバー、履物、手袋、スキーウェア、帽子、帽子用副資材等があげられる。容器・包装用品としては、たとえば、食品容器、衣料包装品、梱包・包装資材、化粧品瓶、化粧品容器、薬品瓶、食品瓶、理化学瓶、洗剤瓶、コンテナ、キャップ、フードパック、積層フィルム、工業用シュリンクフィルム、業務用ラップフィルム等があげられる。医療用品としては、たとえば、輸液バック、連続携行式腹膜透析バック、血液バック等があげられる。

【0028】

【実施例】

次に、実施例を通して本発明をさらに詳細に説明する。

まず、物性試験方法について説明する。

(1) 20℃キシレン可溶部量 (CXS)

試料 1 g を沸騰キシレン 100 ml に完全に溶解させた後、20℃に降温し、4時間放置した。その後、これを析出物と溶液とに別した。次に、ろ液を乾固し、更に減圧下 70℃で乾燥した。得られた重合体の重量を測定して含有量(重量%)を求めた。

(2) 非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体 (B) 中の各単量体単位の含有量

核磁気共鳴装置 (Bruker 社製 商品名 AC-250) を用いて、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定結果に基づき算出した。具体的には、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおいて、プロピレン単位由来のメチル炭素のスペクトル強度と 1-ブテン単位由来のメチル炭素スペクトルとの強度比からプロピレン単位と 1-ブテン単位の組成比を算出した。

(3) 融点 ( $T_m$ )

JIS K7121 に従い、示差走査熱量計 (DSC) により測定を行った。状態調整として、室温から 200℃まで 30℃/分で昇温し、200℃で 5 分間保持し、10℃/分で -100℃まで降温し、-100℃で 5 分間保持した後、吸熱曲線の測定として、-100℃から 200℃まで 10℃/分で昇温した。なお、融解ピークが複数ある場合は、温度が最大の融解ピークを融点とした。

(4) 極限粘度 [ $\eta$ ]

135℃において、ウベローデ粘度計を用いて行った。テトラリン単位体積あたりのポリマー濃度  $c$  が、0.6、1.0、1.5 mg/ml であるポリマーのテトラリン溶液を調整し、135℃における極限粘度を測定した。それぞれの濃度で 3 回繰り返し測定し、得られた 3 回の値の平均値をその濃度での比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) とし、 $\eta_{sp}/c$  の  $c$  をゼロ外挿した値を極限粘度 [ $\eta$ ] として求めた。

(5) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により行った。測定装置は Waters 社製 150C/GPC、溶出温度は 140℃、使用カラムは昭和電工社製 SodeX Packed Column A-80M (2 本)、分子量標準物質はポリスチレン (東ソー社製、分子量 68-8,400,000) を用い

た。測定サンプルは約 5 mg の重合体を 5 ml の *o*-ジクロロベンゼンに溶解、約 1 mg/ml の濃度とする。得られたサンプル溶液の 400  $\mu$ l をインジェクションした。溶出溶媒流速は 1.0 ml/min とし、屈折率検出器にて検出した。得られたポリスチレン換算重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) から、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を求めた。

(6) アイソタクチックペンタッド分率

$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定結果に基づき算出した。具体的には、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおいて、A. Zambelli らの帰属 (Macromolecules, 8, 687 (1975)) に従い、[mmmm のピーク強度/メチル領域の全ピーク強度] の式から算出した。

【0029】

(7) 耐熱性

JIS K7121 に従って測定した融点の値より判定した。

×: 融点が 150℃ 未満

△: 融点が 150℃ 以上 160℃ 未満

○: 融点が 160℃ 以上

(8) 透明性

JIS K7151 に従い、成形温度 230℃ で圧縮成形を行い、1 mm 厚シートを作成した。該シートのヘイズを、JIS K7105 に従い測定した。

(9) 耐ブリード性

JIS K7151 に従い、成形温度 230℃ で圧縮成形を行い、1 mm 厚シートを作成した。上記の透明性評価を行ったシートを、60℃、24 時間熱処理し、熱処理前後でのシートのヘイズ値の差 ( $\Delta$ ヘイズ) を求めた。この値が小さいほど耐ブリード性に優れる。

また、熱処理後のシート表面の感触を下記の通り評価した。べた付きが少ないほど耐ブリード性に優れる。

○: べた付き全く無し

△: べた付きやや有り

×: べた付き有り

## 【0030】

## &lt;実施例1&gt;

(プロピレン単独重合体の合成)

トリイソブチルアルミニウムの濃度が $1\text{ mmol/ml}$ であるトルエン溶液 $1.3\text{ ml}$ と、ジメチルシリルビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドの濃度が $2\text{ }\mu\text{mol/ml}$ であるトルエン溶液 $0.65\text{ ml}$ とをあらかじめ接触させたのちオートクレーブに投入し、次にトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $1.2\text{ mg}$ をトルエン $0.58\text{ ml}$ に溶解させた溶液を投入し $40^\circ\text{C}$ で重合を行った。重合中プロピレンを連続的にフィードし全圧を $0.6\text{ MPa}$ に保った。 $60$ 分後、イソブタノール $20\text{ ml}$ を添加して重合を終了させた後、未反応モノマーをパージした。生成したパウダーを $60^\circ\text{C}$ で $5$ 時間減圧乾燥し、 $140\text{ g}$ のプロピレン単独重合体(以下、重合体A①と称する。)を得た。得られた重合体A①の融点は $161^\circ\text{C}$ 、極限粘度 $[\eta]$ 値は $1.9\text{ dl/g}$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )は $2.9$ 、ペンタッド分率は $0.964$ 、 $20^\circ\text{C}$ キシレン可溶部(CXS)は $0.1$ 重量%であった。得られたプロピレン単独重合体の物性を表1に示した。

## 【0031】

(非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体の合成)

攪拌機を備えた $100\text{ L}$ のSUS製重合器中で、プロピレンと1-ブテンとを、分子量調節として水素を用い、以下の方法で連続的に共重合させて、本発明の成分(B)に相当するプロピレン-1-ブテン共重合体(以下、重合体B①と称する。)を得た。

重合器の下部から、重合溶媒としてのヘキサンを $100\text{ L/時間}$ の供給速度で、プロピレンを $24.00\text{ Kg/時間}$ の供給速度で、1-ブテンを $1.81\text{ Kg/時間}$ の供給速度で、それぞれ連続的に供給した。

重合器の上部から、重合器中の反応混合物が $100\text{ L}$ の量を保持するように、反応混合物を連続的に抜き出した。

重合器の下部から、重合触媒の成分として、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)



チタニウムジクロライドを 0.005 g/時間の供給速度で、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを 0.298 g/時間の供給速度で、トリイソブチルアルミニウムを 2.315 g/時間の供給速度で、それぞれ連続的に供給した。

共重合反応は、重合器の外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させることによって、45℃で行った。

重合器の上部から連続的に抜き出された反応混合物に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させた後、脱モノマー及び水洗浄をし、次いで、大量の水中でスチームによって溶媒を除去することによって、重合体B①を得、これを80℃で1昼夜減圧乾燥した。重合体B①の生成速度は7.10 Kg/時間であった。重合体B①中のプロピレン単位含有量は94.5重量%、1-ブテン単位含有量は5.5重量%であった。また、重合体B①の極限粘度 $[\eta]$ は2.3 dl/gであり、分子量分布(Mw/Mn)は2.2であった。また、DSCにより融点(Tm)は実質的に観測されなかった。

### 【0032】

(樹脂組成物の製造)

重合体A①48 gと、重合体B①12 gとヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製 Irganox 1010）0.12 gと、芳香族フォスファイト系酸化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製 Irgafos 168）0.12 gとを配合した後、2軸のバッチ式混練機ブラベンダープラスチコーダー（ブラベンダー社製）を用いて、温度220℃、スクリュウ回転数100 rpmで5分間混練を行った。得られた樹脂組成物の物性評価結果を表2に示す。

### 【0033】

<比較例1>

重合体A①に代えて、チーグラー・ナッタ系触媒で重合したプロピレン単独重合体（住友化学工業製 ノーブレン H501N (Tm=160℃、 $[\eta]$  = 1.9 dl/g、(表1参照))、以下、重合体C①と称する。)を用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物の製造を行った。得られた樹脂組成物の評価

結果を表 2 に示す。

### 【0034】

#### <比較例 2>

重合体 A①に代えて、チーグラー・ナッタ系触媒で重合したプロピレンーエチレン共重合体（住友化学工業製ノーブレン H501（ $T_m=155^{\circ}\text{C}$ 、 $[\eta]=1.9\text{ dl/g}$ 、エチレン単位含量=1.5重量%、CXS=1.0重量%、（表 1 参照））、以下、重合体 C②と称する。）を用いる以外は、実施例 1 と同様して樹脂組成物の製造を行った。得られた樹脂組成物の評価結果を表 2 に示す。

### 【0035】

#### <比較例 3>

重合体 A①に代えて、チーグラー・ナッタ系触媒で重合したプロピレンーエチレン共重合体（住友化学工業製ノーブレン W151（ $T_m=138^{\circ}\text{C}$ 、 $[\eta]=1.6\text{ dl/g}$ 、エチレン単位含量=4.6重量%、CXS=4.7重量%、（表 1 参照））、以下、重合体 C③と称する。）を用いる以外は、実施例 1 と同様して樹脂組成物の製造を行った。得られた樹脂組成物の評価結果を表 2 に示す。

### 【0036】

【表 1】

プロピレン系重合体	A①	C①	C②	C③
触媒	メタロセン系	チーグラー・ナッタ系	チーグラー・ナッタ系	チーグラー・ナッタ系
融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	161	160	155	138
極限粘度 (dl/g)	1.9	1.9	1.9	1.6
ペンタッド分率	0.964	0.970	—	—
分子量分布	2.2	5.3	5.2	5.3
CXS (重量%)	0.1	1.0	1.0	4.7

【0037】

【表 2】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂組成				
A① (重量%)	80			
B① (重量%)	20	20	20	20
C① (重量%)		80		
C② (重量%)			80	
C③ (重量%)				80
物性				
耐熱性	○	○	△	×
透明性   ヘイズ (%)	6.3	8.8	9.1	4.9
耐ブリード性				
Δヘイズ (%)	1.7	5.0	5.9	7.3
(熱処理後ヘイズ (%))	(8.0)	(13.8)	(15.0)	(12.3)
感触	○	×	×	×

【0038】

## 【発明の効果】

本発明により、透明性、耐熱性、耐ブリード性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物、および該樹脂組成物を用いてなる成形体を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性、耐熱性、耐ブリード性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物、および該樹脂組成物を用いてなる成形体を提供すること。

【解決手段】 下記成分(A)及び(B)を含有し、成分(A)の含有量が10～99重量%、成分(B)の含有量が90～1重量%であるポリプロピレン系樹脂組成物。

(A)：メタロセン系触媒を用いて重合されてなり、DSCにより120～170℃の範囲に融解ピークが観測され、極限粘度が0.5～6 dl/gであるプロピレン単独重合体

(B)：DSCにより、融解ピークが実質的に観測され、極限粘度が0.1～10 dl/gであり、分子量分布が4以下である非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体であって、該重合体中の炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンに基づく単量体単位の含有量が20モル%以上である非晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体

【選択図】 なし

特願 2003-032029

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1990年 8月28日  
新規登録  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友化学工業株式会社